Rec'd PCT/PTO 20 DEC 2005

## BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP03/07800

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

19.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 6月19日

出 願 番 号 Application Number: 特願2002-178234

[ST. 10/C]:

[JP2002-178234]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

REC'D 9 8 AUG 2003

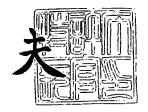
WIPO PCT

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 7月25日

今井康



出証番号 出証特2003-3059005

【曹類名】

特許願

【整理番号】

23046B872

【提出日】

平成14年 6月19日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

CO8L 9/06

【発明の名称】

トレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

【請求項の数】

17

【発明者】

【住所又は居所】

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂスト

ン 技術センター内

【氏名】

野原 大輔

【発明者】

【住所又は居所】

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂスト

ン 技術センター内

【氏名】

音山 哲一

【特許出願人】

【識別番号】

000005278

【氏名又は名称】

株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】

100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】

大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003171

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書

【包括委任状番号】

9700653

特顯2002-178234

ページ: 2/F

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

トレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系ゴム100重量部に対し、テルペン系樹脂を10~1 50重量部配合してなることを特徴とするトレッドゴム組成物。

【請求項2】 ジエン系ゴム100重量部に対し、テルペン系樹脂を20~8 0重量部配合してなる請求項1記載のトレッドゴム組成物。

【請求項3】 テルペン系樹脂がテルペンフェノール樹脂である請求項1又は 2記載のトレッドゴム組成物。

【請求項4】 テルペンフェノール樹脂の〇H価(KOHmg/g)が20~210である請求項3記載のトレッドゴム組成物。

【請求項5】 テルペンフェノール樹脂の〇H価(K〇Hmg/g)が50~130である請求項4記載のトレッドゴム組成物。

【請求項6】 テルペンフェノール樹脂の軟化点が80~160℃である請求項3,4又は5記載のトレッドゴム組成物。

【請求項7】 テルペンフェノール樹脂の軟化点が120~150℃である 請求項6記載のトレッドゴム組成物。

【請求項8】 テルペンフェノール樹脂の原料モノマーがα-ピネンを含む 請求項3ないし7のいずれかに記載のトレッドゴム組成物。

【請求項9】 テルペンフェノール樹脂の原料モノマーがαーピネンである 請求項3ないし7のいずれかに記載のトレッドゴム組成物。

【請求項10】 テルペン系樹脂が水添テルペン樹脂である請求項1又は2 記載のトレッドゴム組成物。

【請求項11】 ジエン系ゴムが、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) であり、かつゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が4.0×10 $^5$ ~3.0×10 $^6$ 、結合スチレン量が10~50重量%、ブタジエン部のビニル結合量が20~70%である請求項1ないし10のいずれかに記載のトレッドゴム組成物。

【請求項12】 スチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) のポリスチレン

換算重量平均分子量が 7. 0×10<sup>5</sup>~2. 5×10<sup>6</sup>である請求項11記載のトレッドゴム組成物。

【請求項13】 スチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) の結合スチレン量が20~40重量%である請求項11又は12記載のトレッドゴム組成物。

【請求項14】 スチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) のブタジエン部のビニル結合量が $30\sim60\%$ である請求項11, 12又は13に記載のトレッドゴム組成物。

【請求項15】 さらに、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が5. $0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり結合スチレン量が $25 \sim 70$ 重量%、ブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレンーブタジエン共重合体(b)を、ジエン系ゴム100重量部に対して $10 \sim 200$ 重量部添加してなる請求項1ないし14のいずれかに記載のトレッドゴム組成物。

【請求項16】 水添スチレンーブタジエン共重合体(b)のブタジエン部の二重結合のうち80%以上が水素添加されている請求項15記載のトレッドゴム組成物。

【請求項17】 請求項1~16のいずれかに記載のトレッドゴム組成物をトレッド部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、トレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、さらに詳しくは、優れたグリップ性能を発揮するタイヤトレッド用ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

[0002]

#### 【従来の技術】

近年、自動車の性能向上、道路の舗装化、及び高速道路網の発達に伴い、高運動性能を備えた空気入りタイヤの要求が強まっている。この特性が高い程、より高速で正確かつ安全に走行することが可能となる。とりわけ、加速性能やブレー

キ性能に代表されるグリップ性能は重要な要求特性である。

従来より、高グリップ性能を得るために、タイヤトレッド用ゴム組成物に、ガラス転移温度の高いゴムである高スチレン含有率のスチレンーブタジエン共重合ゴムを使用する方法があった。しかし、これによると、グリップ性能の向上は得られるが、走行によるゴム温度の上昇と共に、 t a n δ 値が低下し、グリップ性能が急激に低下してしまうといった不都合があった。

## [0003]

また、温度上昇に伴うグリップ性能低下を改良するために、1,3ープタジエン、スチレンまたはイソプレン等のモノマーと、ジフェニルー2ーメタクリロイロキシエチルホスフェートまたはジフェニルー2ーアクリロイロキシエチルホスフェート等のジフェニルホスフェート基を含むメタクリレート化合物またはアクリレート化合物とを共重合して得られる共重合体ゴムを使用する技術(特開昭59-187011号公報参照)もあるが、これは、天然ゴムに適用できないばかりではなく、製造条件によってはポリマー、例えばスチレンーブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴムの本来有すべき性質を損なう不都合があった。

## [0004]

一方、プロセスオイルおよびカーボンブラックを高充填した配合系を使用することにより、ゴム組成物の t a n δ 値を大きくする方法もあるが、これによると、グリップ性能は向上するものの、破壊特性や耐摩耗性の著しい低下のため、高充填には限界があり、要求レベルの高グリップ特性を得にくいという不都合があった。

更に、ある種の樹脂を添加することによりゴムー路面間の凝着を高め、グリップを改良する技術も知られているが、一般的にグリップ性能が高いほど、製造工程中に存在する金属ミキサー、金属ロールとの密着性が高く、工場作業性を阻害する傾向がある。従って、グリップ性能と工場作業性の双方を充分に満足させるゴム用樹脂は殆ど得られていないのが実状である。

#### [0005]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、工場作業性を満足する特定樹脂を用いるとと

もに、グリップ性に優れた性能が得られるトレッドゴム組成物及びこれを用いた タイヤを提供することを目的とするものである。

[0006]

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、トレッドゴム組成物にテルペン系樹脂を一定量配合することが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ジエン系ゴム 100 重量部に対し、テルペン系樹脂を  $10 \sim 150$  重量部配合してなることを特徴とするトレッドゴム組成物を提供するものである。

また、本発明は、前記トレッドゴム組成物を用いたタイヤを提供するものである。 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明のトレッドゴム組成物において、ゴム成分としては、天然ゴム及び合成ゴムが用いられる。合成ゴムとしては、例えば合成ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、溶液重合スチレンブタジエンゴム,乳化重合スチレンブタジエンゴムなどのジエン系ゴムが挙げられる。これらのゴム成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記スチレンブタジエンゴムとしては、特にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $4.0\times10^5\sim3.0\times10^6$ であり、結合スチレン量が $10\sim50$ 重量%、ブタジエン部のビニル結合量が $20\sim70$ %である、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレンーブタジエン共重合体ゴム(a)が好ましい。

上記スチレンーブタジエン共重合体ゴム(a)の平均分子量が4.0×10<sup>5</sup> 未満の場合には、ゴム組成物の破壊特性が低下し、3.0×10<sup>6</sup>を超えると重合溶液の粘度が高くなりすぎ生産性が低くなることがある。また共重合体ゴム(a)の結合スチレン量が10重量%未満では破壊特性が低下し、50重量%を超えると耐摩耗性が低下することがある。さらにブタジエン部のビニル結合量が20%未満ではグリップ性能が低下し、70%を越えると耐摩耗特性が低下するこ

*7* . .

とがある。さらに、同様の観点からブタジエン部のビニル結合量は30~60% の範囲が好ましい。

#### [0008]

このスチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) は例えば、ブタジエンとスチレンとを炭化水素溶媒中でエーテル又は第三級アミンの存在下、リチウム系重合開始剤を用いてアニオン重合によって共重合することができる。炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。

また、リチウム系触媒としては特に制限はなく、有機リチウム化合物、リチウムアミド、リチウムアミドスズなどから適宜選択できるが、有機リチウム化合物が好ましく、エチルリチウム、プロピルリチウム、nーブチルリチウム、secーブチルリチウム、tーブチルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム等のアリールリチウム、ビニルリチウム等のアルケニルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム等のアルキレンジリチウム等が挙げられる。

この中でも、nーブチルリチウム、secーブチルリチウム、tーブチルリチウム及びテトラメチレンジリチウムが好ましく、特にnーブチルリチウムが好ましい。

#### [0009]

一方、本発明において、上記ゴム成分に配合されるテルペン系樹脂としては、 具体的にはテルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族 変性テルペン樹脂などが挙げられる。

本発明のゴム組成物において、前記テルペン系樹脂は、ゴム成分100重量部に対して10~150重量部を配合することが必要である。その配合量が10重量部未満では本発明の目的とする所望の効果を得ることができず、一方、150重量部を越えると、その増量に見合った効果が得られないばかりでなく、加硫後の諸物性に悪影響を及ぼし、更には工場作業性も悪化し、本発明の効果は得られない。この点から、テルペン系樹脂の配合量は、さらに20~80重量部が好ま

しい。

本発明のゴム組成物において、前記テルペン系樹脂は、グリップ性能と工場作 業性のバランスの観点より特にテルペンフェノール樹脂と水添テルペン樹脂が好 ましく、特に好ましくはテルペンフェノール樹脂である。

## [0010]

また、前記テルペンフェノール樹脂の中でも、グリップ性能と工場作業性のバ ランスを考慮すれば、該樹脂のOH価は20~210が好ましく、特に50~1 30が好ましい。・

また、該テルペンフェノール樹脂の軟化点は80~160℃が好ましく、特に 120~150℃が好ましい。この範囲において、グリップ性能と工場作業性の 双方に高いレベルでバランスした性能が得られる。

このテルペンフェノール樹脂の原料テルペンモノマーとして限定されるもので はなく、好ましくはαーピネンやリモネンなどのモノテルペン炭化水素であり、 さらに、グリップ性能と工場作業性の高いバランスの観点から、αーピネンを含 むものが好ましく、特にαーピネンであることが好ましい。

## [0011]

さらに、本発明のゴム組成物には、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られ たポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、単に重量平均分子量ということが ある) が 5.  $0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$  であり、結合スチレン量が 2.5  $\sim 70$ 重量%、ブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレ ンープタジエン共重合体(b) を配合することが好ましい。

#### [0012]

このような水添スチレンーブタジエン共重合体(以下、水添共重合体というこ とがある) (b) は、前記スチレンーブタジエン共重合体ゴム (a) の製造方法 と同様にして合成したポリマーを、常法で水素添加することにより得ることがで きる。水素化触媒としては、例えば、アルミナ、シリカーアルミナ、活性炭等に 担持した白金、パラジウム触媒、けいそう土、アルミナ等に担持したニッケル触 媒、コバルト系触媒、ラネーニッケル触媒等が挙げられ、また、反応条件として は通常1~100気圧程度の加圧水素下で行われる。

前記水添共重合体(b)の重量平均分子量が前記範囲から逸脱すると、ドライグリップ性が低下し、また、結合スチレン量が25重量%未満の場合も、ドライグリップ性が低下し、70重量%を超えると樹脂状になるために組成物が固くなり、やはりドライグリップ性が低下することがある。さらにブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加されていない場合には、水添共重合体(b)との共架橋が起こり、十分なグリップ性が得られない。この点からブタジエン部の二重結合の80%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。

#### [0013]

本発明のゴム組成物において、水添共重合体(b)は、ジエン系ゴム100重量部に対して10~200重量部の割合で配合されることが好ましい。これは10重量部未満では強度とドライグリップ性の改良が不十分であり、200重量部を超えるとムーニー粘度が低くなって生産性が悪くなるからである。この点から水添共重合体(b)の配合割合はジエン系ゴム100重量部に対して、20~100重量部の範囲がより好ましい。

また、この水添共重合体(b)は、前記スチレンーブタジエン共重合体ゴム(a)とともに用いることが好ましい。この場合の配合量としては、前記スチレンーブタジエン共重合体ゴム(a)の結合スチレン量をSt(a)重量%、水添共重合体(b)の結合スチレン量をSt(b)重量%としたとき、St(b) $\ge St$ (a)+10 の関係式を満足することが好ましい。

なお、前記水添共重合体(b)はゴムの軟化剤としての効果もあり、通常ゴムの軟化剤として使用するアロマティックオイルを使用することなく、ゴム組成物の混練等を可能とする。また、該水添共重合体(b)はゴム配合時(マスターバッチの製造時を含む)に添加してもよいし、また伸展油と同様にゴムの製造時に添加してもよい。

#### [0014]

また、本発明のゴム組成物においては、補強性充填材として、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの少なくとも1種を使用することができ、好ましくはカーボンブラックが用いられる。

なお、本発明においては、上述のジエンゴム、補強性充填材、樹脂の他に、ゴム工業界で通常使用されている配合剤、例えば軟化剤、老化防止剤、カップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤や加硫剤等を必要に応じて通常の配合量の範囲内で配合することができる。

[0015]

## 【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

なお、工場作業性、及びタイヤのグリップ性についての評価は下記の方法によ り行なった。

## (1) 重量平均分子量

ウォーターズ社製単分散スチレン重合体を用い、GPCによる単分散スチレン 重合体のピークの分子量とGPCのカウント数との関係を予め求めて検量線を作成し、これを用いて、重合体のポリスチレン換算での分子量を求めた。

## (2) ミクロ構造

重合体のブタジエン部分のミクロ構造は、赤外法によって求め、重合体のスチレン単位含有量は $^{1}H-NMR$ (プロトン $^{1}NMR$ )スペクトルの積分比により算出した。

#### (3) 工場作業性

樹脂配合ゴムの、混練り時における金属ミキサー及び金属ロールとの密着性を 下記ランク付けして評価した。

○(良好)、○~△(やや良好)、△(普通)、△~×(やや悪い)、×(悪い)

## (4) グリップ性

タイヤのグリップ性は、1 周 4 k m のサーキットを走行することで評価した。すなわち、グリップ性は、1 0  $\sim$  2 0 周目までの平均周回タイムをコントロールタイヤのタイムの逆数を、比較例 1 を 1 0 0 として指数表示した。この値が大きいものほどグリップが高く、値が小さいほどグリップが劣ることを示す。

[0016]

## 製造例1 [スチレンープタジエン共重合体ゴム (a-1) の合成]

十分に窒素置換した攪拌翼つきの5リットルオートクレープに、シクロヘキサン3000g、テトラヒドロフラン(THF)12g、1, 3-ブタジエン200gおよびスチレン100g導入し、オートクレープ内の温度を21 $\mathbb C$ に調整した。次に、n-ブチルリチウム0. 10g加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認した。その後、老化防止剤として2, 6-ジーt-ブチルーp-クレゾールを3. 5g加えた。分析値を第1表に示す。

製造例  $2 \sim 8$  〔スチレンーブタジエン共重合体ゴム  $(a-2) \sim (a-8)$  の合成〕

製造例1において、モノマーの仕込み比、触媒量等を変えたこと以外は、製造例1と同様にして合成した。分析値を第1表に示す。

[0017]

## 【表1】

		界し孜	_				
1	2	3	4	5	6	7	8
a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8
33	5	33	20	33	41	32	33
40	40	40	60			41	30
70	70	31	105	71		150	72
	33 40	a-1 a-2 33 5 40 40	1 2 3 a-1 a-2 a-3 33 5 33 40 40 40	1 2 3 4 a-1 a-2 a-3 a-4 33 5 33 20 40 40 40 60	1 2 3 4 5 a-1 a-2 a-3 a-4 a-5 33 5 33 20 33 40 40 40 60 80	1     2     3     4     5     6       a-1     a-2     a-3     a-4     a-5     a-6       33     5     33     20     33     41       40     40     40     60     80     35	1 2 3 4 5 6 7 a-1 a-2 a-3 a-4 a-5 a-6 a-7 33 5 33 20 33 41 32 40 40 40 60 80 35 41

[0018]

## 製造例9 [水添スチレンーブタジエン共重合体 (b-1) の合成]

十分に窒素置換した攪拌翼つきの5リットルオートクレーブに、シクロヘキサン3000g、テトラヒドロフラン(THF)12g、1,3-ブタジエン150gおよびスチレン150gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、nーブチルリチウム1.50gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認したのちトリブチルシリルクロライド4.68gを加え重合を停止した後、予め別容器で調製したナフテン酸ニッケル:トリエチルアルミニム:ブタジエン=1:3:3(モル比)の触媒液を共重合体中のブタジエン部1000モルに対しニッケル1モルとなるよう仕込んだ。その後、反応系内に水素圧力30atmで水素を導入し、80℃で反応させ

た。水素添加率は四塩化炭素を溶媒として用い、15重量%の濃度で測定した100MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトルの減少から算出した。 分析値を第2表に示す。

製造例 $10 \sim 15$  [水添スチレンープタジエン共重合体  $(b-2) \sim (b-7)$  の合成]

製造例9において、モノマーの仕込み比、触媒量、水素圧力などを変えたこと 以外は、製造例9と同様にして合成した。分析値を第2表に示す。

[0019]

## 【表2】

 第2表

 製造例
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15

 水添井重合体(b)
 b-1
 b-2
 b-3
 b-4
 b-5
 b-6
 b-7

 結合ステレン量(重量%)
 50
 48
 50
 22
 33
 50
 48

 重合平均分子量(×10⁴)
 1.5
 1.6
 0.3
 1.5
 1.5
 1.6
 15

 水素添加率(%)
 85
 40
 70
 83
 0
 65
 90

[0020]

## 実施例1~16及び比較例1~3

ゴム成分としてSBR#1500 (ジェイエスアール (株) 製、乳化重合SBR) を用い、第3表の配合1に従ってゴム配合、混練りを行ない、第4表に示す各種樹脂を配合したゴム組成物を得た。この際、練りゴムとロールとの密着性を観察し、工場作業性を評価した。

[0021]

## 【表3】

第3表

混練り工程	配合内容(重量部)	<b>37</b> 0	E100
ルス・サー・		配合1	配合2
1	SBR#1500	100	
ł	製造例のスチレンープタヂエン共重合ゴム(a)	_	100
İ	製造例の水添共重合体(b)	_	80
第1ステージ	アロマティックオイル	80	
1	SAFカーボンブラック	80	80
1	亜鉛華	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2
· .	老化防止剤6C	1.5	1.5
	パラフィンワックス	1.5	1.5
	樹脂(第4表, 第5表に記載)	40	40
	亜鉛華	1.5	1.5
第2ステージ	加硫促進剤DM	1.5	1.5
i l	加硫促進剤CZ	2.5	2.5
<u></u>	硫黄	1.5	1.5

[0022]

(注)

老化防止剤 6 C; N-フェニル-N'1, 3-ジメチルプチル-p-フェニレンジアミン

硫促進剤DM; ジベンゾチアジヂルジサルファイド

加硫促進剤C2;N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

次に、上記ゴム組成物をトレッドゴムとして用いて、タイヤサイズ:315/40R18の競技用タイヤを作製し、グリップ性を評価した。これらの結果を第4表に示す。

[0023]

【表4】

特願2002-178234

ページ: 12/

	8	Τ	Τ	_	Τ		5	Ī	Π
	東施例8	I		\$	2	145	ダービネ	112	0
第4表一1	実施例7	-	I	4	92	115	αーピネン	110	0
	吳施例6	1	ŋ	40	92	8	αーピネン	108	0
	異施例5	ı	L	40	2	20	αーピネン	107	0
	実施例4	,	Ш	40	8	130	αーピネン	109	0
	実施例3	!	۵	40	90	115	ローピネン	106	0
	実施例2	1	ပ	40	1	80	α ーピネン	104	0
	実施例1	1	Ф	40	1	125	<b>リモネン/ β -ヒ°ネソ</b>	105	0
	比較例1	04				145	1	100	×∼∇
	配合1	フェノール樹脂 A (phr)	<b>ナルペン樹脂 種類</b>	配合蜃(phr)	極脂のOH価(KOHmg/g)	脂の軟化点	樹脂の原料モノマー		工場作業性

				77 X						
配合1	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2	実施例13	案施例14	実施例15	奥施例16	比較例3
・ル樹脂 A (phr)	-	1	1	-		-	-	1		,
ン樹脂 種類	7	ᅩ	٦	≨	٦	٦	7	7	7	-
配合量(phr)	40	40	9	40	ß	9	50	8	150	20.0
OH価(KOHmg/g)	120	140	160	-	120	120	120	120	120	120
軟化点(°C)	145	150	125	125	145	145	145	145	145	145
前料モ/マー	αーピネン	リモネン	α ーピネン	リモネン	αーピネン	a ーアキン	ğ	ダーピネン	ダードネン	αーピギン
ップ性(指数)	115	116	116	108	95	102	108	118	124	125
作繁性	0	∇~0	0	0	0	0	0	O	×~C	×

## [0024]

## (注) 樹脂の種類

- A KORESIN (フェノール樹脂、BASF社製)
  B YSレジンPX1250 (テルペン樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
  C YSレジンA800 (テルペン樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
  D YSポリスターU115 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
  E YSポリスター2130 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製
- E YSポリスター2130 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- F YSポリスターT50 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- G YSポリスターT80 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- H YSポリスターT115 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- I YSポリスターT145 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- J YSポリスターS145 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製
- K マイティエースG150 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製、
- L YSポリスターN125 (テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)
- M クリアロンP125 (水添テルペン樹脂、ヤスハラケミカル (株) 製)

## [0025]

第4表の結果から、各実施例は各比較例と比べて、グリップ性と工場作業性のいずれも優れていることが分かる。特に原料テルペンモノマーにα-ピネンを用いるとともに、OH価50~130KOHmg/g、軟化点120~150℃のテルペンフェノール樹脂20~80重量部を配合した実施例4,8,9,14及

び15ではその効果が著しい。

## 実施例17~30及び比較例4

ゴム成分として製造例1~8のスチレン-ブタヂエン共重合体ゴム(a)を用 いるとともに、製造例9~15による水添スチレンーブタヂエン共重合体 (b) を配合して、前記第3表の配合2に従ってゴム配合、混練りを行ないゴム組成物 を得た。なお、この実施例で用いた樹脂としては全て種類亅を用いた。このゴム 組成物の工場作業性評価とこれをトレッドに用いたタイヤのグリップ評価を上記 と同様にして行なった。結果を第5表に示す。

[0026]

## 【表5】

第5表-1

配合2	比較例4	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
フェノール樹脂 A (phr)	40				_	_		
テルペン樹脂 種類	_	J	J.	J	J	J	J	J
配合量(phr)	-	40	40	40	40	40	40	40
製造例の共重合体ゴム(a)		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
製造例の水添共重合体(b	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
グリップ性(指数)	105	125	101	102	123	108	106	122
工場作業性	×	0~Δ	Δ	Δ	Ο~Δ	Δ	Δ	0~Δ

第5表-2

配合2	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
フェノール樹脂 A (phr)					_		_
テルペン樹脂 種類	J	7	J	J	J	J	J
配合量(phr)		40	40	40	40	40	40
製造例の共重合体ゴム(a)	a-8	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1
製造例の水添共重合体(b	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7
グリップ性(指数)	122	106	102	101	106	122	125
工場作業性	O~A	Δ	Δ	Δ	Δ	0~Δ	O~∆

## [0027]

第5表の結果から、各実施例は、従来のフェノール樹脂を用いた比較例8と比 べて、グリップ性と工場作業性のいずれも優れていることが分かる。特に、ゴム 成分として、重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、結合スチレン量 が10~50重量%、ブタジエン部のビニル結合量が20~70%であるスチレ ンーブタジエン共重合体ゴム(a)を用いるとともに、水添スチレンーブタジエ

ン共重合体(b)の性状を満足するb-1、b-6、b-7を用いた実施例17. 、20、23、24、29及び30では一段と優れる傾向が認められる。

[0028]

## 【発明の効果】

本発明のトレッドゴム組成物は、タイヤ製造におけるゴム練り工程で工場作業性が改善されるとともに、得られるゴム組成物はグリップ性に優れ、これをトレッドに用いたタイヤは良好なグリップ性能を発揮することができる。

ページ: 1/6

## 【曹類名】 要約曹

【課題】 樹脂配合ゴム組成物として、工場作業性とグリップ性の双方に優れるトレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤを提供すること。

【解決手段】 ジエン系ゴム100重量部に対し、テルベン系樹脂を10~1 50重量部配合してなることを特徴とするトレッドゴム組成物、及びこれを用いたタイヤである。

【選択図】なし

## 職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号

特願2002-178234

受付番号

50200889981

書類名

特許願

担当官

清野 貴明

7650

作成日

平成14年 6月21日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【発明の詳細な説明】の欄名が欠落しているので加入しました。

訂正前内容

【請求項17】 請求項1~16のいずれかに記載のトレッドゴム組成物をトレッド部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

#### 【産業上の利用分野】

[0001]

本発明は、トレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、さらに詳しくは、優れたグリップ性能を発揮するタイヤトレッド用ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

#### 訂正後内容

【請求項17】 請求項1~16のいずれかに記載のトレッドゴム組成物を トレッド部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【産業上の利用分野】

本発明は、トレッドゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、さらに詳しくは、優れたグリップ性能を発揮するタイヤトレッド用ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

次頁無

特願2002-178234

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月27日

変更理由] 新規登録 住 所 東京都中

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.